

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 janvier 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/000611 A1

(51) Classification internationale des brevets^{*} : C03C 25/32
(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01904

(22) Date de dépôt international : 5 juin 2002 (05.06.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/08221 21 juin 2001 (21.06.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A. [FR/FR]; 130, av-
enue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
GONTHIER, Michel [FR/FR]; 28, route de Sécheron,
F-73000 Jacob Bellecombette (FR). LOMBINO, Dino
[FR/FR]; 433, avenue Costa de Beauregard, F-73290 La
Motte Servolex (FR).

(74) Mandataires : CHOSSON, Patricia etc.; Saint-Gobain
Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: SIZED GLASS FIBRES, SIZING COMPOSITION AND COMPOSITES COMPRISING SAID FIBRES

(54) Titre : FILS DE VERRE ENSIMÉS, COMPOSITION D'ENSIMAGE ET COMPOSITES COMPRENANT LESDITS FILS

(57) Abstract: The invention relates to sized glass fibres covered with a sizing composition which is essentially aqueous and comprises a combination of at least one polyurethane A and at least one polyester B in a weight ratio A/B of less than 3. The glass fibres thus obtained are used to strengthen polymer matrices in order to produce translucent composite materials, for light roofing tiles in particular.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage, essentiellement aqueuse, qui comprend l'association d'au moins un polyuréthane A et d'au moins un polyester B, dans un rapport pondéral A/B inférieur à 3. Les fils de verre obtenus sont utilisés pour renforcer des matrices polymères en vue de fabriquer des matériaux composites translucides, en particulier des plaques pour toiture légère.

WO 03/000611 A1

FILS DE VERRE ENSIMES, COMPOSITION D'ENSIMAGE ET COMPOSITES COMPRENANT LESDITS FILS

5 L'invention concerne des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage destinés à renforcer des matières organiques du type polymère, les compositions d'ensimage utilisées pour revêtir ces fils et les composites renfermant ces fils.

Les fils de verre utilisés pour le renforcement en général sont produits industriellement à partir de filets de verre fondu s'écoulant des multiples orifices
10 d'une filière. Ces filets sont étirés mécaniquement sous la forme de filaments continus, puis sont rassemblés en fils de base qui sont ensuite collectés, par exemple par bobinage sur un support en rotation. Avant leur rassemblement, les filaments sont revêtus d'une composition d'ensimage par passage sur un dispositif adapté tel que des rouleaux d'enduction.

15 La composition d'ensimage s'avère essentielle à plusieurs titres. Tout d'abord, elle intervient lors de la fabrication des fils en protégeant les filaments de verre de l'abrasion qui se produit lorsque ces derniers frottent à grande vitesse sur les organes servant à les guider et à les collecter. Ensuite, la composition d'ensimage permet de donner de la cohésion au fil en créant des liaisons entre les
20 filaments qui le constituent ce qui le rend plus intègre et de ce fait facilite sa manipulation. La composition d'ensimage joue également un rôle primordial dans la fabrication de matériaux composites à base de polymères renforcés par les fils de verre en favorisant le mouillage et l'imprégnation de ces fils par le polymère qui présente généralement l'aspect d'une résine fluide.

25 Les matières à renforcer peuvent intégrer les fils de verre sous différentes formes : fils continus ou coupés, tissus, mats de fils continus ou coupés,

Les composites destinés à être utilisés en tant que plaques translucides pour parois et toitures sont généralement renforcés par des fils de verre coupés ayant une longueur d'environ 50 mm, voire davantage. Ces plaques peuvent notamment être
30 obtenues par un procédé qui consiste couper des fils de verre issus d'un ou plusieurs enroulements au-dessus d'un convoyeur transportant le lit de résine polymère destinée à imprégner les fils, cette résine ayant la consistance appropriée (par exemple liquide, semi-liquide ou pâteuse) et étant apte à polymériser.

Ce procédé, simple et modulable à la fois au regard de la résine et de la densité des fils dans le tapis, est particulièrement adapté à la fabrication de plaques translucides, planes ou ondulées, à base de polymère thermodurcissable de la famille des polyesters, des vinylesters, des acryliques, des phénoliques ou des époxy. Les propriétés exigées pour ce type de plaque sont un bel aspect, aussi peu de fils visibles que possible (notamment ce que l'on nomme des "fils blancs"), de bonnes propriétés mécaniques, éventuellement une bonne tenue au vieillissement au regard des intempéries et, dans le cas des plaques translucides, un bon niveau de translucidité.

La qualité des composites obtenus par ce procédé dépend largement des propriétés apportées par les fils de verre et par l'ensimage qui les revêt. Notamment, on recherche des compositions d'ensimage qui permettent au fil de s'ouvrir au moment de la coupe afin qu'il puisse tomber sur le convoyeur de manière régulière.

Les fils revêtus de ces compositions d'ensimage doivent également pouvoir être facilement mouillés ou imprégnés à cœur (c'est-à-dire à la surface des filaments constituant le fil) par la résine. Si l'imprégnation est imparfaite, des bulles d'air risquent d'être emprisonnées dans la résine et les fils présentent un aspect blanc laiteux qui les rend visibles au travers de la plaque, d'où un moins bel aspect final et une altération de la transparence.

Il est également souhaité que les compositions d'ensimage permettent une mise en œuvre rapide, en particulier que les fils puissent être imprégnés dans le laps de temps relativement court, de l'ordre de 5 à 15 secondes, qui est imposé pour produire ces matériaux composites dans des conditions industrielles.

Enfin, il est nécessaire que les plaques possèdent des propriétés mécaniques de renforcement propres à l'usage auquel on les destine, en particulier une bonne résistance à la rupture en traction.

Mais par ailleurs, si la composition d'ensimage doit permettre au fil de s'ouvrir, elle doit le maintenir suffisamment intègre pour éviter qu'il n'éclate au moment de la coupe. L'éclatement du fil provoque la libération des filaments qui le constituent et ces filaments ont tendance à s'agglomérer et à former de la "bourre". La présence de bourre présente deux inconvénients majeurs : tout d'abord, elle perturbe le bon fonctionnement du dispositif de coupe, et ensuite elle tombe en amas sur le tapis ce qui nuit à la qualité de l'imprégnation et par conséquent à la celle de la plaque.

On voit donc que de telles compositions sont difficiles à mettre au point car les propriétés visées sont souvent peu compatibles les unes avec les autres, et qu'il est de ce fait nécessaire de rechercher le meilleur compromis.

Des fils de verres aptes à être utilisés en tant que renforts dans des matériaux composites à base de polymères ont déjà été proposés, en particulier pour former des éléments profilés ou des plaques translucides. Ces fils sont revêtus d'une composition d'ensimage aqueuse qui comprend généralement au moins un agent collant associé à d'autres agents utiles en matière d'ensimage, tels que des lubrifiants, des agents de couplage, des antistatiques, ...

Dans US-A-4 752 527, la composition d'ensimage proposée comprend un polyester à base de bisphénol A (dénommé "polyester du type bisphénol A") en tant qu'agent collant, un agent de couplage, un lubrifiant et un agent anti-statique. La teneur en solides dans la composition est de 1 à 30 % en poids.

Dans US-A-5 219 656, on décrit un ensimage comprenant comme agent collant un polyester du type bisphénol A ou un époxy, un agent de couplage, un lubrifiant et un composé allylique, en particulier un triallylcyanurate. La présence de ce dernier composé à la surface des fils de verre permet d'obtenir un matériau composite qui conserve son caractère translucide plus longtemps.

Dans US-A-5 242 958 et US-A-5 604 270, l'agent collant est un époxy utilisé seul ou en combinaison avec un polyester du type bisphénol A, un polyuréthane, un poly(urée uréthane), un polyesteruréthane ou un polyétheruréthane. La composition comprend en outre un agent de couplage et un lubrifiant.

Il a également été proposé d'utiliser en tant qu'agent collant des composés insaturés présentant un degré d'insaturation déterminé dans le but de contrôler la vitesse d'imprégnation des fils de verre.

Ainsi, dans US-A-4 789 593, la composition d'ensimage renferme un polyester époxydé ou un époxy estérifié comprenant moins de 1,5 double liaison aliphatique par mole et présentant un rapport du nombre d'insaturations aliphatiques au nombre d'insaturations aromatiques inférieur à 0,1, ainsi qu'un lubrifiant et un agent de couplage.

Dans US-A-6 139 958, l'agent collant est un polyester du type bisphénol A ou un époxy estérifié par un ou plusieurs acides gras renfermant moins de 1,4 double liaison aliphatique par mole et possédant un rapport du nombre d'insaturations aliphatiques au nombre d'insaturations aromatiques inférieur à 0,1, et il est utilisé en

mélange avec un poly(acétate de vinyle). La composition comprend également un agent de couplage, un lubrifiant et un agent anti-statique.

Le rôle du polyester dans les compositions qui viennent d'être présentées est d'améliorer l'aptitude du fil de verre à être mouillé ou imprégné par la résine, ce qui permet d'obtenir une plaque ayant un niveau de translucidité très élevé. Il n'en demeure pas moins que les fils revêtus des ces ensimages ont une aptitude à s'ouvrir au moment de la coupe qui reste médiocre et que leur mise en œuvre n'est pas entièrement satisfaisante.

L'invention a pour but de mettre au point des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage qui, tout en permettant d'obtenir des plaques composites translucides de bel aspect, renfermant peu de fils visibles et présentant de bonnes propriétés mécaniques, sont plus faciles à mettre en œuvre du fait notamment de leur ouverture améliorée lors de la coupe. Comme cela a été indiqué précédemment, il est en effet essentiel que les fils coupés puissent se répartir régulièrement sur le convoyeur et former un tapis homogène, exempt d'agglomérats de fils, et apte à être imprégné rapidement par la résine.

Ces buts sont atteints par la présente invention qui a pour objet des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage, essentiellement aqueuse, cette composition étant caractérisée en ce qu'elle associe au moins un polyuréthane (ci-après désigné « A ») et au moins un polyester (ci-après désigné « B »), dans un rapport pondéral A/B inférieur à 3.

Dans la présente invention, par "fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage" on entend des fils de verre "qui ont été revêtus d'une composition d'ensimage qui comprend ...", c'est-à-dire non seulement les fils de verre revêtus de la composition en question tels qu'obtenus à la sortie immédiate de l'(des) organe(s) d'ensimage, mais aussi ces mêmes fils après qu'ils ont subi un ou plusieurs autres traitements, par exemple une (des) étape(s) de séchage, en vue d'éliminer l'eau et le ou les éventuels solvants présents dans la composition, et/ou de polymériser/réticuler certains constituants de ladite composition.

Toujours dans le contexte de l'invention, par "fils" il faut entendre les fils de base issus du rassemblement sous la filière d'une multitude de filaments, et les produits dérivés de ces fils, notamment les assemblages de ces fils de base en stratifils. De tels assemblages peuvent être obtenus en dévidant simultanément plusieurs enroulements de fils de base, puis en les rassemblant en mèches qui sont

bobinées sur un support en rotation. Ce peut être également des stratifils "directs" de titre (ou masse linéique) équivalent à celui des stratifils assemblés, obtenus par le rassemblement de filaments, directement sous la filière, et l'enroulement sur un support en rotation.

- 5 Encore selon l'invention, par "composition d'ensimage essentiellement aqueuse", on entend une composition qui contient au moins 90 % en poids d'eau, de préférence au moins 93 %, et mieux encore 94 à 96 %, au moins un agent lubrifiant et au moins un agent de couplage.

- 10 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les fils de verres sont revêtus d'une composition d'ensimage dont le polyuréthane présente une masse moléculaire inférieure à 20000 et de préférence comprise entre 4000 et 14000.

De préférence, le polyuréthane est choisi parmi les polyuréthanes obtenus par réaction d'au moins un polyisocyanate et d'au moins un polyol à chaîne aliphatique et/ou cycloaliphatique.

- 15 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les fils de verre sont revêtus d'une composition d'ensimage dont le polyester est choisi parmi les polyesters obtenus par réaction d'un poly(alkylèneglycol) et d'un acide carboxylique et/ou d'un anhydride carboxylique. De préférence le polyester résulte de la réaction de poly(alkylèneglycol) avec l'anhydride phtalique et l'anhydride maléique.

- 20 L'association du polyuréthane A et du polyester B s'avère avantageuse pour former des fils de verre présentant une ouverture à la coupe améliorée. Il a été constaté que le polyuréthane, tout en étant apte à lier les fils entre eux, possède un caractère suffisamment flexible pour ne pas coller les filaments de manière trop importante. De ce fait, l'ouverture du fil lors de la coupe s'en trouve améliorée. On a
25 découvert qu'une faible teneur en polyuréthane dans la composition d'ensimage suffit à obtenir l'effet recherché.

- De manière générale, on obtient des résultats tout à fait satisfaisants lorsqu'on associe le(s) polyuréthane(s) A avec le(s) polyester(s) B dans un rapport pondéral A/B inférieur ou égal à 3, de préférence compris entre 0,05 et 2, et mieux
30 encore compris entre 0,25 et 1,5. Un rapport A/B inférieur ou égal à 1 s'avère particulièrement avantageux car il permet à la fois une mise en œuvre facile lors de la fabrication des plaques et une amélioration des propriétés des plaques obtenues, notamment au niveau de la résistance à la rupture en traction.

Les fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage associant un polyuréthane résultant de la réaction d'au moins un polyisocyanate et d'au moins un polyol à chaîne aliphatique et/ou cycloaliphatique et un polyester obtenu par réaction de poly(alkylèneglycol) et d'anhydrides phthalique et maléique se sont avérés particulièrement intéressants pour la fabrication visée de plaques composites translucides.

Conformément à la définition donnée précédemment, la composition d'ensimage revêtant les fils de verre comprend au moins un agent lubrifiant dont le rôle consiste notamment à protéger les fils de l'abrasion mécanique lors de leur fabrication et à rigidifier le fil. L'association de plusieurs lubrifiants permet notamment d'adapter la vitesse d'imprégnation des fils par la résine. L'agent lubrifiant est généralement choisi parmi les composés cationiques hydrosolubles tels que les polyalkylèneimides, et les composés non ioniques du type esters d'acides gras et de poly(alkylèneglycols) ou poly(oxyalkylène) tel que le monolaurate de polyéthylèneglycol ou du type amides gras et de poly(oxyalkylène) tel que les amides de suif hydrogéné et de polyoxyéthylène. De préférence, on utilise un polyéthylèneimide.

Conformément à la définition donnée précédemment, la composition d'ensimage revêtant les fils de verre comprend au moins un agent de couplage choisi parmi les composés renfermant un ou plusieurs groupes organiques fonctionnels, par exemple un groupe acryloxy, méthacryloxy, glycydoxy ou amino. De préférence, l'agent de couplage est un silane, et mieux encore un alcoxysilane comprenant au moins un groupe précité. On préfère les méthacryloxysilanes tels que le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane et les aminosilanes tels que le chlorhydrate de N-benzylaminoéthylpropylammoniumtriméthoxysilane.

De manière avantageuse, la composition comprend au moins deux agents de couplage dont l'un au moins est un silane renfermant au moins une fonction acrylique ou méthacrylique, et l'autre est un silane renfermant au moins une fonction amine.

Les fils de verre revêtus de la composition d'ensimage conformes à l'invention présentent une perte au feu inférieure à 1,5 %, de préférence comprise entre 0,45 et 0,8 %, et mieux encore entre 0,45 et 0,65.

Le plus souvent, les fils de verre conformes à l'invention se présentent sous la forme d'enroulements de fils de base que l'on soumet à un traitement thermique.

Ce traitement est destiné essentiellement à éliminer l'eau et les solvants apportés par la composition d'ensimage et, le cas échéant, à obtenir la réticulation des groupes réactifs des agents collants. Les conditions du traitement des enroulements peuvent varier selon la masse de l'enroulement. En général, le séchage est réalisé à 5 une température de l'ordre de 110 à 140°C pendant plusieurs heures, de préférence 12 à 18 heures.

Comme cela a déjà été dit, les fils de base ainsi obtenus sont généralement extraits de l'enroulement et réunis avec plusieurs autres fils de base en une mèche qui est ensuite enroulée sur un support rotatif pour former un stratifié. Il a été constaté 10 que l'application d'une composition renfermant un agent antistatique cationique du type sel d'ammonium quaternaire sur les fils permet d'évacuer les charges électriques générées lors de la coupe. Ainsi, en déposant la composition précitée sur les fils de base, après extraction de l'enroulement et rassemblement pour former la mèche, on améliore notablement la répartition des fils coupés et l'aspect de la plaque 15 finale. De préférence, on revêt les fils d'une composition aqueuse contenant 20 à 35 %, et de préférence de l'ordre de 25 % en poids de chlorure de cocotriméthylammonium. Le taux de dépose sur les fils est généralement de 0,01 à 0,05 % et de préférence de l'ordre de 0,03 %.

Les fils revêtus de la composition d'ensimage selon l'invention, le cas 20 échéant de la composition décrite au paragraphe précédent, peuvent être constitués de verre de toute nature pour autant qu'il soit apte au fibrage, par exemple en verre E, C, AR, et préférentiellement en verre E.

Ces mêmes fils sont constitués de filaments dont le diamètre peut varier dans une large mesure, par exemple de 9 à 16 µm, et de préférence 11 à 13 µm.

De manière avantageuse, les fils ont un titre compris entre 15 et 60 tex, et 25 mieux encore de l'ordre de 30 tex. De ce fait, même lorsqu'on utilise des filaments de diamètre relativement élevé, le fil reste apte à être coupé en formant un tapis régulier et à être imprégné rapidement par la résine ce qui permet d'avoir un excellent renforcement tout en conservant le caractère translucide de la plaque composite.

Un autre objet de l'invention concerne la composition d'ensimage apte à 30 revêtir lesdits fils de verre, laquelle composition est caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un polyuréthane A
- au moins un polyester B

- au moins un agent lubrifiant
 - au moins un agent de couplage
 - et de l'eau,
- le rapport pondéral A/B étant inférieur à 3.

5 De préférence, la composition d'ensimage comprend :

- 0,5 à 5 % en poids de polyuréthane A
 - 1,5 à 5,85 % en poids de polyester B
 - 0,02 à 0,04 % en poids d'agent lubrifiant
 - 0,10 à 0,33 % en poids d'agent de couplage
- 10 • et au moins 90 % d'eau.

Un premier groupe de compositions d'ensimage particulièrement préféré comprend :

- 2 à 5 % en poids de polyuréthane A
 - 3,65 à 5,85 % en poids de polyester B
- 15 • 0,02 à 0,04 % en poids d'agent lubrifiant
- 0,10 à 0,33 % en poids d'agent de couplage
 - et au moins 90 % d'eau.

Un deuxième groupe de compositions d'ensimage également particulièrement préféré comprend :

- 20 • 0,65 à 1,65 % en poids de polyuréthane A
- 1,60 à 2,60 % en poids de polyester B
 - 0,02 à 0,04 % en poids d'agent lubrifiant
 - 0,10 à 0,33 % en poids d'agent de couplage
 - et au moins 90 % d'eau.

25 De préférence, la composition d'ensimage comprend au moins 93 % en poids d'eau et mieux encore au moins 94 %.

De manière particulièrement préférée, la composition présente un rapport pondéral A/B compris entre 0,05 et 2, et mieux encore compris entre 0,25 et 1,5.

Il est possible d'introduire d'autres constituants en tant qu'additifs dans la composition d'ensimage. A titre d'exemples d'additifs, on peut citer :

30

- les agents anti-statiques organiques, tels que les sels d'ammonium quaternaires alkoxylys cationiques, ou inorganiques, tels que le chlorure

de chrome ou d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, notamment de lithium ou de magnésium,

- les agents de réticulation tels que les monomères, dimères, trimères ou oligomères de mélamine-formol et les composés N-méthylolés,
- les agents anti-oxydants tels que les phénols encombrés stériquement, les diarylamines, les thioéthers, les quinones et les phosphates.

Dans ce cas, la teneur totale en ces additifs n'excède généralement pas 0,5 % en poids de la composition, de préférence 0,2 %.

L'extrait sec de la composition d'ensimage est généralement compris entre 2 et 10 %, de préférence 2 et 5 %, et avantageusement de l'ordre de 3 %.

Un objet de l'invention concerne encore les plaques composites comprenant les fils de verre revêtus de la composition d'ensimage. De telles plaques comprennent au moins une matière polymère thermodurcissable, de préférence un polyester, un vinylester, un acrylique, une résine phénolique ou époxy, et des fils de verre dont tout ou partie est constituée de fils de verre conformes à l'invention. Le taux de verre au sein du composite est généralement compris entre 20 et 40 % en poids, et de préférence entre 25 et 35 %. L'épaisseur de la plaque peut varier dans une large mesure, par exemple de 0,5 à 3 mm, et de préférence de 1 à 2 mm. En plus de la faible teneur en fils visibles et de leur caractère translucide, les plaques selon l'invention sont intéressantes en ce qu'elles présentent une meilleure résistance à la rupture en traction comme indiqué dans les exemples de réalisation qui suivent et qui permettent d'illustrer l'invention, sans toutefois la limiter.

Dans ces exemples, les propriétés relatives au fil revêtu de la composition d'ensimage et à la plaque composite incorporant ledit fil sont mesurées comme suit :

- la perte au feu, en %, est mesurée dans les conditions de la norme ISO 1887.
- la bourre et la tension du fil sont mesurées en faisant défiler le fil sur un dispositif constitué de 8 embarrages, à la vitesse de 50 m/min. Le dispositif est placé dans un local conditionné à 20°C et 50 % d'humidité relative.

On définit la bourre par la quantité de fibrilles, en mg, obtenue après défilement d'1 kg de fil. La tension du fil, exprimée en g, est représentative du comportement du fil lors de la mise en œuvre ultérieure, notamment son aptitude au dévidage. Un fil présentant une

tension supérieure à environ 2000 g n'est généralement pas satisfaisant car il se prête difficilement à la coupe et a tendance à s'érailler ce qui nuit à la qualité du tapis. En effet, un tel fil produit une bourre abondante qui s'accumule au niveau du coupeur et tombe en amas sur le tapis.

- 5 - la résistance à la traction du fil est mesurée dans les conditions de la norme ISO 3341. Elle est exprimée en g/30 tex.
- la pégosité (ou aptitude au collage) est déterminée au moyen d'un dispositif comprenant un système d'entraînement du fil à une vitesse constante (6 m/min), une poulie métallique en acier chromé dur, reliée à
10 un contrepoids de 70 g, sur laquelle glisse le fil. La tension du fil sur la poulie est mesurée en continu sur 60 m de fil. La valeur moyenne de la tension, exprimée en g, correspond à la pégosité.
- la densité de charges électrostatiques est obtenue en coupant le fil librement dévidé (aucun embarrage) au moyen d'un coupeur muni de
15 deux lames (longueur de coupe : 50 mm ; pression sur le rouleau enclume : 5 kg) placé dans une enceinte à 20°C et sous une humidité relative de 20 %. Le fil coupé est récupéré dans un réceptacle métallique équipé d'une cage de Faraday. La densité de charges accumulées au cours de la coupe est exprimée en nanoCoulomb par gramme de fil
20 (nC/g).
- l'ouverture à la coupe permet d'évaluer la qualité de la dispersion du fil coupé. On la détermine en coupant le fil à l'aide d'un coupeur (Schmit et Heinzman ; vitesse de coupe : 110 tours/min. ; longueur du fil coupé : 50
25 mm) au-dessus d'une bande transporteuse défilant à une vitesse de 15 m/min., la coupe étant effectuée dans des conditions hygrométriques contrôlées (20°C ; 50 % d'humidité relative). On obtient un feutre (masse : environ 15 g) dont on compte le nombre de brins agglomérés présentant la forme de bûches (2400 tex), de bûchettes (300 à 2400 tex) et de recollements (60 à 300 tex). L'ouverture à la coupe est donnée par
30 la relation suivante :
$$\text{ouverture à la coupe} = 5 \times (\text{nombre de bûches}) + 2 \times (\text{nombre de bûchettes}) + 1 \times (\text{nombre de recollements})$$

dans laquelle 5, 2 et 1 sont les coefficients de pondération reflétant l'importance des brins dans l'application visée.

- la vitesse d'imprégnation à 50 et 100 % est mesurée de la manière suivante :

On imprègne une préforme de fils coupés (200 mm x 200 mm ; environ 50 g) préalablement déposée sur une feuille de Mylar® par la résine constituée de :

- résine polyester non thixotrope 120 g
(Norsodine S 2010 V commercialisée par Cray Valley)
- accélérateur (NL 51 P commercialisé par Akzo Nobel) 0,12 g
- catalyseur (Butanox M 50 commercialisé par Akzo Nobel) 1,2 g

Après avoir déposé la résine sur la préforme, on dispose par dessus une grille de quadrillage définissant des carrés de 200 mm de côté et de 28 mm d'entraxe et on compte le nombre de carrés imprégnés par la résine en fonction du temps. La vitesse d'imprégnation est définie par le temps nécessaire pour obtenir une imprégnation de la préforme à 50 % et à 100 %.

- la translucidité de la plaque composite incorporant les fils revêtus de la composition d'ensimage ainsi que la présence de fils blancs au sein de cette plaque sont évaluées visuellement sur une plaque réalisée de la manière suivante :

On imprègne une préforme de fils coupés (200 mm x 200 mm ; environ 33 g) préalablement déposée sur une feuille de Mylar® par la résine polyester de composition suivante :

- résine 3080 LA (commercialisée par Cray Valley) 90 g
- styrène 9 g
- catalyseur LUPEROX K2 (commercialisé par Elf Atochem) 1 g
- accélérateur NL 51 P (commercialisé par AKZO Nobel) 0,5 g

La préforme imprégnée est recouverte d'une feuille de Mylar® puis elle est soumise à un débullage par passage d'un rouleau adapté avant d'être polymérisée dans une étuve (gradient de température : 85 °C à 130°C en 7 minutes).

- Pour le test de translucidité, la préforme est obtenue à partir de fils issus d'un stratifil. La translucidité est notée selon une échelle allant de 1 (peu translucide) à 5 (translucidité du verre à vitre).

- Pour le test de fils blancs, la préforme est obtenue à partir de fils provenant de la partie externe d'un enroulement de fil de base ayant subi le traitement thermique. La présence de fils blancs est notée selon une échelle allant de 1 (très nombreux fils visibles) à 5 (aucun fil visible).
- La résistance à la traction de la plaque, en MPa, est mesurée dans les conditions de la norme ISO 527-4, la plaque étant fabriquée conformément à la norme ISO 1268.

EXEMPLE 1

On prépare une composition d'ensimage comprenant (en % en poids) :

10	• polyuréthane aliphatique/cycloaliphatique non ionique ⁽¹⁾	2,00
	(masse moléculaire : 14 000 ; solution aqueuse à 33 % de matière active)	
	• polyester insaturé non ionique ⁽²⁾ (solution aqueuse à 45 % de matière active)	5,85
15	• lubrifiant : polyéthylèneimide ⁽³⁾	0,025
	• silane ⁽⁴⁾	0,23
	• silane aminé ⁽⁵⁾	0,10
	• acide acétique à 90 %	0,015
	• eau qsp	100

20 Le rapport pondéral A/B est égal à 0,25

La préparation de la composition d'ensimage est réalisée de la manière suivante :

On procède à l'hydrolyse des groupes méthoxy des silanes ⁽⁴⁾ et ⁽⁵⁾ par ajout d'acide dans une solution aqueuse de ces silanes maintenue sous agitation. On introduit ensuite les autres constituants de la composition d'ensimage, toujours sous agitation, et on ajuste le pH à une valeur de $5,0 \pm 0,3$ si nécessaire.

L'extrait sec de la composition ainsi préparée est égal à 3 % en poids.

La composition d'ensimage est utilisée pour revêtir, de manière connue, des filaments de verre E d'environ 12 μm de diamètre étirés à partir de filets de verre fondu s'écoulant des 2400 orifices d'une filière, les filaments étant ensuite rassemblés sous forme d'enroulement de fils de base de titre égal à 30 tex.

L'enroulement est ensuite séché à 130°C pendant 12 heures.

Sur les fils de base extraits de l'enroulement et rassemblés en stratifils constitués de 80 fils de base, on applique une solution aqueuse antistatique à 25 % en poids de chlorure de cocotriméthylammonium⁽⁶⁾ (taux déposé en sec : 0,03 %).

Les propriétés du fil déroulé à partir du stratifil et de la plaque incorporant ce
5 fil sont données dans le tableau 1.

EXEMPLE 2

On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifié en ce que la teneur en polyuréthane et en polyester est la suivante (en % en poids) :

- | | |
|--|------|
| • polyuréthane aliphatique/cycloaliphatique non ionique ⁽¹⁾ | 3,45 |
| 10 • polyester insaturé non ionique ⁽²⁾ | 4,80 |

Le rapport pondéral A/B est égal à 0,538

L'extrait sec de la composition est égal à 3 % en poids. Les propriétés du fil ainsi obtenu et de la plaque incorporant ce fil sont données dans le tableau 1.

EXEMPLE 3

15 On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifié en ce que la teneur en polyuréthane et en polyester est la suivante (en % en poids) :

- | | |
|--|------|
| • polyuréthane aliphatique/cycloaliphatique non ionique ⁽¹⁾ | 5,00 |
| • polyester insaturé non ionique ⁽²⁾ | 3,65 |

Le rapport pondéral A/B est égal à 1.

20 L'extrait sec de la composition est égal à 3 % en poids. Les propriétés du fil ainsi obtenu et de la plaque incorporant ce fil sont données dans le tableau 1.

EXEMPLE 4 (COMPARATIF)

On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifié en ce que la teneur en polyuréthane et en polyester est la suivante (en % en poids) :

- | | |
|---|------|
| 25 • polyuréthane aliphatique/cycloaliphatique non ionique ⁽¹⁾ | 8,00 |
| • polyester insaturé non ionique ⁽²⁾ | 1,45 |

Le rapport pondéral A/B est égal à 4.

L'extrait sec de la composition est égal à 3,2 % en poids. Les propriétés du fil ainsi obtenu et de la plaque incorporant ce fil sont données dans le tableau 1.

EXEMPLE 5

30 On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifié en ce que les constituants suivants sont présents dans la composition à raison de (en % en poids) :

- | | |
|--|------|
| • polyuréthane aliphatique/cycloaliphatique non ionique ⁽¹⁾ | 3,45 |
|--|------|

- polyester insaturé non ionique ⁽²⁾ 4,80
- silane aminé ⁽⁵⁾ 0,20

Le rapport pondéral A/B est égal à 0,538.

L'extrait sec de la composition est égal à 3 % en poids. Les propriétés du fil ainsi obtenu et de la plaque incorporant ce fil sont données dans le tableau 1.

EXEMPLE 6

On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifié en ce que les constituants suivants sont présents dans la composition à raison de (en % en poids) :

- polyuréthane aliphatique/cycloaliphatique non ionique ⁽¹⁾ 5,00
- 10 • polyester insaturé non ionique ⁽²⁾ 3,65
- silane aminé ⁽⁵⁾ 0,20
- lubrifiant : polyéthylène imide ⁽³⁾ 0,040

Le rapport pondéral A/B est égal à 1.

L'extrait sec de la composition est égal à 3 % en poids. Les propriétés du fil ainsi obtenu et de la plaque incorporant ce fil sont données dans le tableau 1.

EXEMPLE 7 (COMPARATIF)

On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifié en ce que la composition est exempte de polyuréthane aliphatique/cycloaliphatique non ionique ⁽¹⁾ et contient 7,3 % en poids de polyester insaturé non ionique ⁽²⁾.

20 L'extrait sec de la composition est égal à 3,8 % en poids. Les propriétés du fil ainsi obtenu et de la plaque incorporant ce fil sont données dans le tableau 1.

EXEMPLE 8 (COMPARATIF)

On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifié en ce que la composition est exempte de polyester insaturé non ionique ⁽²⁾ et contient 10 % en poids de polyuréthane aliphatique/cycloaliphatique non ionique ⁽¹⁾.

25 L'extrait sec de la composition est égal à 3,8 % en poids. Les propriétés du fil ainsi obtenu et de la plaque incorporant ce fil sont données dans le tableau 1.

15

Tableau 1

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6	7	8	C1 (comp.)	C2 (comp.)	C3 (comp.)
Fils ensimés											
Ensimage (%)	0,45	0,63	0,47	0,77	0,54	0,62	0,64	0,65	0,62	0,54	0,77
Bourre (mg/kg)	5	2	3	0,5	3	1	30	3	3	6	3
Tension (g)	1745	1375	1016	1900	1400	690	n.d.	n.d.	800	1120	3000
Solubilité dans acétone (%)	80	80	76	83	81	79	83	82	81	74	83
Résistance à la traction (g/30 tex)	175	1,73	1,74	1,78	1,95	2,22	n.d.	1,86	1,89	1,14	1,60
Péposité (g)	73	90	64	105	66	65	> 130	83	40	30	58
Densité stratifié	1,34	1,32	1,29	1,33	1,31	1,32	1,47	1,27	1,29	1,28	1,23
Ouverture à la coupe (titre de brins agglomérés)	10	10	4	175	15	15	230	90	170	5	80
Densité de charges électrostatiques (nC/g)	4	5	1	4	0,2	0,5	n.d.	4	25	2	27
Imprégnation (min)											
à 50 %	3	3	3	n.d.	3	3	n.d.	2	2	3	3
à 100 %	6	7	7	n.d.	7	7	n.d.	4	10	7	5
Plaque composite											
Translucidité	4,5	4,5	4	3	4,5	3,5	n.d.	n.d.	4,5	3,5	4,5
Fils blancs	4	4,5	4	3	4	3	3	2,5	3,5	2	n.d.
Résistance en traction de la plaque (MPa)	n.d.	114	115	n.d.	108	105	n.d.	n.d.	n.d.	85	94

n.d. : non déterminé

comp. : comparatif

A la lecture du tableau 1, on constate que les fils de verre des exemples 1 à 3, 5 et 6 conformes à l'invention présentent une bonne ouverture à la coupe et permettent d'obtenir une plaque composite ayant à la fois une bonne translucidité et peu de fils blancs. Ce niveau de performance est supérieur à celui de fils revêtus d'un ensimage contenant un polyester (exemple 7), notamment en terme d'ouverture à la coupe, ou contenant un polyuréthane seul (exemple 8) qui conduit à un nombre élevé de fils blancs.

Les fils selon l'invention s'avèrent aussi d'une mise en œuvre plus aisée que les fils actuellement proposés pour l'application visée, notamment les fils revêtus d'un ensimage à base d'un mélange de polyester et d'époxy (exemple C1) ou de polyester seul (exemple C3).

Les fils selon l'invention conduisent aussi à un meilleur aspect de la plaque, notamment en ce qui concerne le nombre de fils blancs, par rapport aux fils qui conviennent plus particulièrement pour la fabrication des plaques visées, tels que les fils de l'exemple C2 revêtus d'un ensimage à base de poly(acétate de vinyle). Comparés à ces mêmes fils, les fils conformes à l'invention permettent en outre d'obtenir une meilleure résistance à la rupture en traction.

Les fils de verre revêtus de la composition d'ensimage qui associe un polyuréthane et un polyester dans un rapport pondéral égal ou inférieur à 1,5, de préférence inférieur ou égal à 1, sont remarquables en ce qu'ils possèdent à la fois une excellente ouverture à la coupe (inférieure à 30) et des propriétés de renforcement élevées (notamment une résistance en traction au moins égale à 100 MPa) tout en conservant une translucidité et un nombre de fils visibles tout à fait satisfaisants pour l'application visée.

(1) commercialisé sous la référence «Neoxil® 8200A» par la société DSM

(2) commercialisé sous la référence «Filco® 350» par la société COIM

(3) commercialisé sous la référence «Emery® 6760» par la société HENKEL CORPORATION

(4) commercialisé sous la référence «Silquest® A-174» par la société WITCO CORPORATION

(5) commercialisé sous la référence «Silquest® A-1128» par la société WITCO CORPORATION

(6) commercialisé sous la référence « Arquad® C35 » par la société AKZO NOBEL CHEMICALS

REVENDECATIONS

1. Fil de verre revêtu d'une composition d'ensimage, **caractérisé en ce que** ladite composition comprend l'association d'au moins un polyuréthane A et d'au moins un polyester B dans un rapport pondéral A/B inférieur ou égal à 3.

2. Fil de verre selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport pondéral A/B est compris entre 0,05 et 2, notamment entre 0,25 et 1,5.

3. Fil de verre selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le polyuréthane A a une masse moléculaire inférieure à 20000, de préférence comprise entre 4000 et 14000.

4. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le polyuréthane est choisi parmi les polyuréthanes obtenus par réaction d'au moins un polyisocyanate et d'au moins un polyol à chaîne aliphatique et/ou cycloaliphatique.

5. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le polyester B est choisi parmi les polyesters obtenus par réaction d'un poly(alkylène glycol) et d'un acide carboxylique et/ou d'un anhydride carboxylique.

6. Fil de verre selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le polyester résulte de la réaction de poly(alkylène glycol) avec l'anhydride phtalique et l'anhydride maléique.

7. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la composition comprend en outre au moins un agent de couplage et/ou au moins un agent lubrifiant.

8. Fil de verre selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'agent de couplage est un composé renfermant un ou plusieurs groupes organiques fonctionnels acryloxy, méthacryloxy, glycidyloxy ou amino.

9. Fil de verre selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'agent de couplage est un silane, notamment un alkoxysilane.

10. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'il** présente une perte au feu inférieure à 1,5 %.

11. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'il** est constitué de filaments ayant un diamètre variant de 9 à 16 μm .

12. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'il** présente un titre compris entre 15 et 60 tex.

13. Composition d'ensimage destinée à revêtir les fils de verre selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce qu'elle comprend :**

- au moins un polyuréthane A
- au moins un polyester B
- 5 • au moins un agent lubrifiant
- au moins un agent de couplage
- et de l'eau,

le rapport pondéral A/B étant inférieur à 3.

10 14. Composition selon la revendication 13, **caractérisée en ce qu'elle comprend :**

- 0,5 à 5 % en poids de polyuréthane A
- 1,5 à 5,85 % en poids de polyester B
- 0,02 à 0,04 % en poids d'agent lubrifiant
- 0,10 à 0,33 % en poids d'agent de couplage
- 15 • et au moins 90 % d'eau.

15 15. Composition selon la revendication 14, **caractérisée en ce qu'elle comprend :**

- 2 à 5 % en poids de polyuréthane A
- 3,65 à 5,85 % en poids de polyester B.

20 16. Composition selon la revendication 14, **caractérisée ce qu'elle comprend :**

- 0,65 à 1,65 en poids de polyuréthane A
- 1,60 à 2,6 % en poids de polyester B.

25 17. Composition selon l'une des revendications 13 à 16, **caractérisée en ce qu'elle présente un extrait sec compris entre 2 et 10 % en poids.**

18. Composition selon l'une des revendications 13 à 17, **caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent anti-antistatique et/ou un agent de réticulation et/ou un agent oxydant.**

30 19. Plaque composite comprenant au moins une matière polymère thermodurcissable et des fils de verre de renforcement, **caractérisée en ce que tout ou partie des fils est constitué par des fils selon l'une des revendications 1 à 12.**

20. Plaque composite selon la revendication 19, **caractérisée en ce que** la matière polymère est choisie parmi les polyesters, les vinylesters, les acryliques, les résines phénoliques et les époxy.

21. Plaque composite selon la revendication 19 ou 20, **caractérisée en ce**
5 **qu'elle présente une résistance à la rupture en traction supérieure à 100 MPa.**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/01904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C25/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 495 129 A (PPG INDUSTRIES INC) 4 June 1982 (1982-06-04) page 2, line 35 -page 3, line 19 page 3, line 20 -page 4, line 4 page 8, line 28 -page 9, line 18 table 1	1-21
A	EP 0 356 655 A (PPG INDUSTRIES INC) 7 March 1990 (1990-03-07) abstract table A table 1	1-19
A	WO 99 44960 A (PPG IND OHIO INC) 10 September 1999 (1999-09-10) abstract example 3; table 5	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2002

Date of mailing of the international search report

18/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grenette, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 02/01904

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2495129	A	04-06-1982	FR 2495129 A1	04-06-1982
EP 0356655	A	07-03-1990	CA 1339475 A1	23-09-1997
			DE 68925082 D1	25-01-1996
			DE 68925082 T2	05-09-1996
			EP 0356655 A2	07-03-1990
			ES 2083370 T3	16-04-1996
			JP 2067327 A	07-03-1990
			JP 2837444 B2	16-12-1998
			KR 9400793 B1	31-01-1994
			US 5484656 A	16-01-1996
WO 9944960	A	10-09-1999	AT 218121 T	15-06-2002
			AU 2788999 A	20-09-1999
			AU 2789099 A	20-09-1999
			BR 9908520 A	24-10-2000
			BR 9908621 A	31-10-2000
			CA 2320746 A1	10-09-1999
			CA 2321722 A1	10-09-1999
			CN 1291963 T	18-04-2001
			CN 1295542 T	16-05-2001
			DE 69901602 D1	04-07-2002
			EP 1060144 A1	20-12-2000
			EP 1060145 A1	20-12-2000
			HU 0101142 A2	28-08-2001
			HU 0101382 A2	28-08-2001
			JP 2002505216 T	19-02-2002
			JP 2002505389 T	19-02-2002
			NO 20004272 A	01-11-2000
			NO 20004333 A	01-11-2000
			PL 342654 A1	02-07-2001
			PL 342752 A1	02-07-2001
			TR 200002520 T2	22-01-2001
			TR 200003047 T2	22-01-2001
			TW 436422 B	28-05-2001
			WO 9944959 A1	10-09-1999
			WO 9944960 A1	10-09-1999
			US 6419981 B1	16-07-2002